This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :
C07C 51/25, 57/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/53558

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 14. September 2000 (14.09.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/01631

(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Februar 2000 (28.02.00)

(30) Prioritätsdaten:

199 10 506.5	10. März 1999 (10.03.99)	DE
199 10 508.1	10. März 1999 (10.03.99)	DE
199 27 624.2	17. Juni 1999 (17.06.99)	DE
199 48 248.9	7. Oktober 1999 (07.10.99)	DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: UNVERRICHT, Signe [DE/DE]; Gartenfeldstrasse 23, D–68169 Mannheim (DE). ARNOLD, Heiko [DE/DE]; A 2.8, D–68159 Mannheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, D–67487 Maikammer (DE). HAMMON, Ulrich [DE/DE]; Nietzschestrasse 30, D–68165 Mannheim (DE). NEUMANN, Hans–Peter [DE/DE]; Mittelstrasse 12, D–67067 Ludwigshafen (DE). HARTH, Klaus [DE/DE]; Starenweg 6, D–67317 Altdeiningen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D–67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR THE CATALYTIC GAS PHASE OXIDATION OF PROPENE INTO ACRYLIC ACID

(54) Bezeichnung: VERFAHREN DER KATALYTISCHEN GASPHASENOXIDATION VON PROPEN ZU ACRYLSÄURE

(57) Abstract

The invention relates to a method for the catalytic gas phase oxidation of propene into acrylic acid in which the initial mixture of reaction gas, with an increased propene charge, is oxidized on a first fixed–bed catalyst during a first reaction step, said fixed–bed catalyst being accommodated in two reaction zones A, B arranged in a spatially successive manner, whereby the temperature of reaction zone B is kept at a higher temperature than that of reaction zone A. In addition, the mixture of product gas which contains acrolein and which is of the first reaction step is, under an increase acrolein charge, subsequently oxidized on a second fixed–bed catalyst during a second reaction step. Said second fixed–bed catalyst is accommodated in two successively arranged reaction zones C, D, whereby the temperature of reaction zone D is kept at a higher temperature than that of reaction zone C.

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man das Reaktionsgasausgangsgemisch mit einer erhöhten Propenbelastung in einer ersten Reaktionsstufe an einem ersten Festbettkatalysator oxidiert, der in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B untergebracht ist, wobei die Reaktionszone B auf einer höheren Temperatur als die Reaktionszone A gehalten wird, und anschliessend das Acrolein enthaltende Produktgasgemisch der ersten Reaktionsstufe in einer zweiten Reaktionsstufe unter einer erhöhten Acroleinbelastung an einem zweiten Festbettkatalysator oxidiert, der in zwei aufeinanderfolgenden Reaktionszonen C, D untergebracht ist, wobei die Reaktionszone D auf einer höheren Temperatur als die Reaktionszone C gehalten wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure

Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 1, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, zunächst in einer ersten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über einen ersten Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang $\geq$ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen $\geq$ 90 mol-% betragen, die Temperatur des die erste Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemisches durch direkte und/oder indirekte Kühlung gegebenenfalls verringert und dem Produktgasgemisch gegebenenfalls molekularen Sauerstoff und/oder Inertgas zugibt, und danach das Produktgasgemisch als Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 2, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ enthält, in einer zweiten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über einen zweiten Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang $\geq$ 90 mol-% und die Selektivität der über beide Reaktionsstufen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, $\geq$ 80 mol-% beträgt.

Das vorgenannte Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure ist allgemein bekannt (vgl. z.B. DE-A 3002829). Im besonderen sind die beiden Reaktionsstufen für sich bekannt (vgl. z.B. EP-A 714700, EP-A 700893, EP-A 15565, DE-C 2830765, DE-C 3338380, JP-A 91/294239, EP-A 807465, WO 98/24746, EP-B 279374, DE-C 2513405, DE-A 3300044, EP-A 575897 und DE-A 19855913).

Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von z.B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

Die Zielsetzung einer jeden zweistufigen Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure besteht grundsätzlich darin, eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure (RZA_{As}) zu erzielen (das ist bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise die je Stunde und Gesamtvolumen der verwendeten Katalysatorschüttung in Litern erzeugte Gesamtmenge an Acrylsäure).

Es besteht deshalb generelles Interesse daran, eine solche zweistufige Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure einerseits unter einer möglichst hohen Belastung der ersten Festbettkatalysatorschüttung mit Propen (darunter wird die Menge an Propen in Normlitern (= Nl; das Volumen in Liter, das die entsprechende Propenmenge bei Normalbedingungen, d.h., bei 25°C und 1 bar, einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung 1 geführt wird) und andererseits unter einer möglichst hohen Belastung der zweiten Festbettkatalysatorschüttung mit Acrolein (darunter wird die Menge an Acrolein in Normlitern (= Nl; das Volumen in Liter, das die entsprechende Acroleinmenge bei Normalbedingungen, d.h., bei 25°C und 1 bar, einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasausgangsgemisches 2 pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung 2 geführt wird) durchzuführen, ohne dabei den beim einmaligen Durchgang des Reaktionsgasausgangsgemisches durch die beiden Festbettkatalysatorschüttungen erfolgenden Umsatz an Propen und Acrolein sowie die über beide Reaktionsstufen bilanzierte Selektivität der damit einhergehenden Acrylsäurebildung (bezogen auf umgesetztes Propen) nennenswert zu beeinträchtigen.

Die Realisierung des Vorgenannten wird durch die Tatsache beeinträchtigt, daß sowohl die Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrolein als auch die Festbettgasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure einerseits stark exotherm verläuft und andererseits von einer Vielfalt möglicher Parallel- und Folgereaktionen begleitet wird.

Mit zunehmender Propen- bzw. Acroleinbelastung der jeweiligen Festbettkatalysatorschüttung muß, bei Verwirklichung der angestrebten Randbedingung eines im wesentlichen gleichbleibenden Propen- bzw. Acroleinumsatzes, daher davon ausgegangen werden, daß infolge der erhöhten Wärmeproduktion die Selektivität der Wert-

produktbildung abnimmt (vgl. z.B. EP-B 450 596, Example 1 und Example 2).

Die konventionellen Verfahren der katalytischen Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrolein bzw. von Acrolein zu Acrylsäure, die dadurch charakterisiert sind, daß als ein Hauptbestandteil des inerten Verdünnungsgases Stickstoff und außerdem ein in einer Reaktionszone befindlicher und längs dieser Reaktion homogener, d.h., über die Festbettkatalysatorschüttung chemisch einheitlich zusammengesetzter, Festbettkatalysator verwendet und die Temperatur der Reaktionszone auf einem über die Reaktionszone einheitlichen Wert gehalten wird (unter Temperatur einer Reaktionszone wird hier die Temperatur der in der Reaktionszone befindlichen Festbettkatalysatorschüttung bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion verstanden; ist diese Temperatur innerhalb der Reaktionszone nicht konstant, so meint der Begriff Temperatur einer Reaktionszone hier den Zahlenmittelwert der Temperatur der Katalysatorschüttung längs der Reaktionszone), beschränken daher den anzuwendenden Wert der Propen- bzw. Acroleinbelastung der Festbettkatalysatorschüttung.

So liegt der angewandte Wert der Propenbelastung der Festbettkatalysatorschüttung normalerweise bei Werten $\leq$ 155 Nl Propen/1 Katalysatorschüttung · h (vgl. z.B. EP-A 15565 (maximale Propenlast = 120 Nl Propen/1·h), DE-C 2830765 (maximale Propenlast = 94,5 Nl Propen/1·h), EP-A 804465 (maximale Propenlast = 128 Nl Propen/1·h), EP-B 279374 (maximale Propenlast = 112 Nl Propen/1·h), DE-C 2513405 (maximale Propenlast = 110 Nl Propen/1·h), DE-A 3300044 (maximale Propenlast = 112 Nl Propen/1·h), EP-A 575897 (maximale Propenlast = 120 Nl Propen/1·h), DE-C 3338380 (in im wesentlichen allen Beispielen beträgt die maximale Propenlast 126 Nl Propen/1·h; nur im Fall einer speziellen Katalysatorzusammensetzung wurde eine Propenlast von 162 Nl/1·h realisiert) und DE-A 19855913 (maximale Propenlast = 155 Nl Propen/1·h).

Die WO 98/24746 erachtet es bereits bei einer Propenbelastung von bis zu 148,8 Nl Propen/1·h als erforderlich, die Katalysatorschüttung so zu strukturieren, daß ihre volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zunimmt.

Die JP-A 91/294239 offenbart zwar in einer beispielhaften Ausführungsform bei im wesentlichen konventioneller Verfahrensweise eine Propenlast der Katalysatorschüttung von 160 Nl Propen/1·h für eine katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein als möglich, dies jedoch ebenfalls nur zum Preis einer in Strömungs-

richtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zunehmenden volumenspezifischen Aktivität. Eine solche Verfahrensweise ist großtechnisch aber nur wenig praktikabel, wird die gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein üblicherweise doch in Rohrbündelreaktoren mit einigen tausend Kontaktrohren durchgeführt, von denen jedes einzelne mit der abgestuften Katalysatorschüttung beschickt werden muß.

In der EP-B 450596 wurde unter Anwendung einer strukturierten Katalysatorschüttung bei ansonsten konventioneller Verfahrensweise eine Propenlast der Katalysatorschüttung von 202,5 Nl Propen/l·h realisiert. Dies allerdings auf Kosten einer verringerten Wertproduktselektivität.

Die EP-B 253409 und das zugehörige Äquivalent, die EP-B 257565, offenbaren, daß bei Verwendung eines inerten Verdünnungsgases das eine höhere molare Wärmekapazität als molekularer Stickstoff aufweist, der Anteil an Propen im Reaktionsgasausgangsgemisch erhöht werden kann. Nichtsdestotrotz liegt aber auch in den beiden vorgenannten Schriften die maximale realisierte Propenbelastung der Katalysatorschüttung bei 140 Nl Propen/l·h.

In der EP-A 293224 wurden Propenbelastungen oberhalb von 160 Nl Propen/l·h realisiert. Dies allerdings auf Kosten eines speziellen zu verwendenden inerten Verdünnungsgases, das völlig frei von molekularem Stickstoff ist. Nachteilig an diesem Verdünnungsgas ist insbesondere, daß es sich bei all seinen Bestandteilen, im Unterschied zu molekularem Stickstoff, um Wertprodukte handelt, die bei einer kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens in aufwendiger Weise aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wenigstens teilweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden müssen.

In entsprechender Weise beschränken die Verfahren des Standes der Technik den anzuwendenden Wert der Acroleinbelastung der Festbettkatalysatorschüttung bei einer katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure normalerweise auf Werte $\leq$ 150 Nl Acrolein/l Katalysator · h (vgl. z.B. EP-B 714700; dort beträgt die maximale angewandte Acroleinlast = 120 Nl Acrolein/l·h).

Zweistufige Gasphasenoxidationen von Propen zu Acrylsäure, bei denen in den beiden Oxidationsstufen sowohl eine hohe Propenbelastung als auch eine hohe Acroleinbelastung des jeweiligen Festbettkatalysators gefahren werden, sind aus dem Stand der Technik so gut wie nicht bekannt.

Eine der wenigen Ausnahmen bilden die bereits zitierte EP-B 253409 und das zugehörige Äquivalent, die EP-B 257565. Nichtsdestotrotz liegt aber auch in diesen beiden Schriften die maximale realisierte Propenbelastung, trotz Verwendung eines inerten Verdünnungsgases mit einer höheren molaren Wärmekapazität als Stickstoff, und damit im wesentlichen automatisch auch die bei direktem Durchgang des Produktgasgemisches der Propenoxidationsstufe in die Acroleinoxidationsstufe nachfolgende Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung bei $\leq$ 140 Nl Reaktand (Propen oder Acrolein)/l·h.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein wie eingangs definiertes Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure zur Verfügung zu stellen, das eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure gewährleistet, ohne die Nachteile der Hochlastfahrweisen des Standes der Technik aufzuweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 1, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, zunächst in einer ersten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über einen ersten Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang $\geq$ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen $\geq$ 90 mol-% betragen, die Temperatur des die erste Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemisches durch indirekte und/oder direkte Kühlung gegebenenfalls verringert und dem Produktgasgemisch gegebenenfalls molekularen Sauerstoff und/oder Inertgas zugibt, und danach das Produktgasgemisch als Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 2, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ enthält, in einer zweiten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über einen zweiten Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang $\geq$ 90 mol-% und die Selektivität der über beide Reaktionsstufen bilanzierten Acrylsäure-

bildung, bezogen auf umgesetztes Propen, ≥ 80 mol-% beträgt, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

a) die Belastung des ersten Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltenen Propen ≥ 160 Nl Propen/l Katalysatorschüttung · h beträgt,

b) der erste Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 390°C bzw. bis 350°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 420°C bzw. bis 380°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,

c) das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt,

d) die Reaktionszone A sich bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt,

e) die Belastung des zweiten Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 enthaltenen Acrolein ≥ 140 Nl Acrolein/l Katalysatorschüttung · h beträgt,

f) der zweite Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen C,D angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 270°C und die Temperatur der Reaktionszone D 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,

g) das Reaktionsgasausgangsgemisch 2 die Reaktionszonen C,D in der zeitlichen Abfolge "erst C", "dann D" durchströmt und

h) sich die Reaktionszone C bis zu einem Umsatz des Acroleins von 55 bis 85 mol-% erstreckt.

Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone A bis zu einem Propenumsatz von 50 bis 70 mol-% und besonders bevorzugt bis zu einem Propenumsatz von 65 bis 75 mol-%.

Die Temperatur der Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß in vorteilhafter Weise 305 bis 365°C, bzw. 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C. Ferner liegt die Temperatur der Reaktions-

zone B bevorzugt wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A.

Je höher die Propenbelastung der Katalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 50°C betragen. D.h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B kann erfindungsgemäß bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen.

In der Regel wird der auf den einfachen Durchgang bezogene Propenumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren in der ersten Reaktionsstufe ≥ 92 mol-% oder ≥ 94 mol-% betragen. Die in der ersten Reaktionsstufe bei einfachem Durchgang resultierende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung wird dabei regelmäßig ≥ 92 mol-% oder ≥ 94 mol-%, häufig ≥ 95 mol-% oder ≥ 96 mol-% bzw. ≥ 97 mol-% betragen.

In überraschender Weise gilt das Vorgenannte nicht nur bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung 1 von ≥ 165 Nl/l·h oder von ≥ 170 Nl/l·h bzw. ≥ 175 Nl/l·h oder ≥ 180 Nl/l·h, sondern auch bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung 1 von ≥ 185 Nl/l·h oder ≥ 190 Nl/l·h bzw. ≥ 200 Nl/l·h oder ≥ 210 Nl/l·h sowie bei Belastungswerten ≥ 220 Nl/l·h oder ≥ 230 Nl/l·h bzw. ≥ 240 Nl/l·h oder ≥ 250 Nl/l·h.

Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das für das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu ≥ 30 Vol-%, oder zu ≥ 40 Vol-%, oder zu ≥ 50 Vol-%, oder zu ≥ 60 Vol-%, oder zu ≥ 70 Vol-%, oder zu ≥ 80 Vol-%, oder zu ≥ 90 Vol-%, oder zu ≥ 95 Vol-% aus molekularem Stickstoff besteht.

Bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung 1 oberhalb von 250 Nl/l·h wird für das erfindungsgemäße Verfahren die Mitverwendung von inerten (inerte Verdünnungsgase sollen hier generell solche sein, die sich beim einmaligen Durchgang durch die jeweilige Reaktionsstufe zu weniger als 5 %, bevorzugt zu weniger als 2 % umsetzen) Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Pentan, Butan, CO_2, CO, Wasserdampf und/oder Edelgasen für das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase und ihre Gemische aber auch bereits bei geringeren Propenbelastungen der Katalysatorschüttung 1 im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 mitverwendet oder als alleinige Verdünnungsgase verwendet

werden. Es überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einer über die Reaktionszonen A,B betrachtet homogenen, d.h., chemisch einheitlichen, Katalysatorschüttung 1 durchgeführt werden kann, ohne in nennenswertem Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu erleiden.

Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Propenbelastung des ersten Festbettkatalysators den Wert 600 Nl/l·h nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Propenbelastungen des ersten Festbettkatalysators beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten ≤ 300 Nl/l·h, häufig bei Werten ≤ 250 Nl/l·h.

Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren in der ersten Reaktionsstufe sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck in der ersten Reaktionsstufe bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1,5 bis 3,5 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck in der ersten Reaktionsstufe 100 bar nicht überschreiten.

Das molare Verhältnis von O_2:C_3H_6 im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 muß erfindungsgemäß ≥ 1 betragen. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten ≤ 3 liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von O_2:C_3H_6 im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 erfindungsgemäß ≥ 1,5 und ≤ 2,0.

Als Quelle für den in der ersten Reaktionsstufe erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft(z.B. ≥ 90 Vol.-% O_2, ≤ 10 Vol-% N_2) in Betracht.

Der Propenanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 kann erfindungsgemäß z.B. bei Werten von 4 bis 15 Vol.-%, häufig bei 5 bis 12 Vol-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren bei einem Propen:Sauerstoff:indifferente Gase (einschließlich Wasserdampf) Volumenverhältnis im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 von 1:(1,0 bis 3,0):(5 bis 25), vorzugsweise 1:(1,7 bis 2,3):(10 bis 15) durchführen.

In der Regel enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 neben den genannten Bestandteilen im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

Als Festbettkatalysatoren 1 kommen für das erfindungsgemäße Verfahren alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo, Bi und Fe enthaltendes Multimetalloxid ist.

D.h., prinzipiell können alle diejenigen Katalysatoren, die in den Schriften DE-C 3338380, DE-A 19902562, EP-A 15565, DE-C 2380765, EP-A 807465, EP-A 279374, DE-A 3300044, EP-A 575897, US-A 4438217, DE-A 19855913, WO 98/24746, DE-A 19746210 (diejenigen der allgemeinen Formel II), JP-A 91/294239, EP-A 293224 und EP-A 700714 offenbart werden, als Festbettkatalysatoren 1 eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für die beispielhaften Ausführungsformen in diesen Schriften, unter denen jene der EP-A 15565, der EP-A 575897, der DE-A 19746210 und der DE-A 19855913 besonders bevorzugt werden. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang ein Katalysator gemäß Beispiel 1c aus der EP-A 15565 sowie ein in entsprechender Weise herzustellender Katalysator, dessen Aktivmasse jedoch die Zusammensetzung $Mo_{12}Ni_{6,5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0,0065}K_{0,06}O_x \cdot 10SiO_2$ aufweist. Ferner sind hervorzuheben das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der DE-A 19855913 (Stöchiometrie: $Mo_{12}Co_7Fe_3Bi_{0,6}K_{0,08}Si_{1,6}O_x$) als Hohlzylindervollkatalysator der Geometrie 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) sowie der Multimetalloxid II - Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 19746210. Ferner wären die Multimetalloxid-Katalysatoren der US-A 4438217 zu nennen. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn diese Hohlzylinder eine Geometrie 5 mm x 2 mm x 2 mm, oder 5 mm x 3 mm x 2 mm, oder 6 mm x 3 mm x 3 mm, oder 7 mm x 3 mm x 4 mm (jeweils Außendurchmesser x Höhe x Innendurchmesser) aufweisen.

Eine Vielzahl der als Festbettkatalysatoren 1 geeigneten Multimetalloxidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel I

$$Mo_{12}Bi_aFe_bX^1_cX^2_dX^3_eX^4_fO_n \qquad (I),$$

in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X^1 = Nickel und/oder Kobalt,
X^2 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
X^3 = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,
X^4 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

a = 0,5 bis 5,
b = 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,
c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10,

d = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2,
e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,
f = 0 bis 10 und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, subsummieren.

Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (siehe z.B. die DE-A 4023239) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d.h., mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten, inerten Trägerkörpern, eingesetzt. Selbstverständlich können sie aber auch in Pulverform als Katalysatoren 1 angewendet werden. Selbstverständlich kann als Katalysator 1 erfindungsgemäß auch der Bi, Mo und Fe umfassende Multimetalloxidkatalysator ACS-4 der Fa. Nippon Shokubai verwendet werden.

Prinzipiell können für die Festbettkatalysatoren 1 geeignete Aktivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel I, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 650°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemisch aus Inertgas, NH_3, CO und/oder H_2) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Aminkomplexe, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie NH_4OH, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4NO_3, NH_4CHO_2, CH_3COOH, $NH_4CH_3CO_2$ und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden).

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen I kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt er in trockener Form, so werden die Ausgangs-

verbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die als erfindungsgemäße Festbettkatalysatoren 1 geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht und/oder partiell calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist. Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt

im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauhen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige als Festbettkatalysatoren 1 erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II

$$[Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}]_p[Y^3_{c'}Y^4_{d'}Y^5_{e'}Y^6_{f'}Y^7_{g'}Y^2_{h'}O_{y'}]_q \qquad (II),$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

Y^1 = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,
Y^2 = Molybdän und/oder Wolfram,
Y^3 = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,
Y^4 = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
Y^5 = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,
Y^6 = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,
Y^7 = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,

a' = 0,01 bis 8,

b' = 0,1 bis 30,
c' = 0 bis 4,
d' = 0 bis 20,
e' = 0 bis 20,
f' = 0 bis 6,
g' = 0 bis 15,
h' = 8 bis 16,
x',y' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und
p,q = Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt,

enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $Y^1_{a'}Y^2_{b'}O_{x'}$, deren Größtdurchmesser (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte) 1 nm bis 100 µm, häufig 10 nm bis 500 nm oder 1 µm bis 50 bzw. 25 µm, beträgt.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäße Multimetalloxidmassen II sind solche, in denen Y^1 Wismut ist.

Unter diesen werden wiederum jene bevorzugt, die der allgemeinen Formel III

$$[Bi_{a''}Z^2_{b''}O_{x''}]_{p''}\ [Z^2_{12}Z^3_{c''}Z^4_{d''}Fe_{e''}Z^5_{f''}Z^6_{g''}Z^7_{h''}O_{y''}]_{q''} \qquad (III)$$

in der die Varianten folgende Bedeutung haben:

Z^2 = Molybdän und/oder Wolfram,
Z^3 = Nickel und/oder Kobalt,
Z^4 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
Z^5 = Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer und/oder Blei,
Z^6 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
Z^7 = Kupfer, Silber und/oder Gold,

a'' = 0,1 bis 1,
b'' = 0,2 bis 2,
c'' = 3 bis 10,
d'' = 0,02 bis 2,
e'' = 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3,
f'' = 0 bis 5,
g'' = 0 bis 10,
h'' = 0 bis 1,
x'',y'' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Element in III bestimmt werden,

p",q"= Zahlen, deren Verhältnis p"/q" 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 beträgt,

entsprechen, wobei diejenigen Massen III ganz besonders bevorzugt werden, in denen $Z^2_{b"}$ = (Wolfram)$_{b"}$ und Z^2_{12} = (Molybdän)$_{12}$ ist.

Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens 25 mol-% (bevorzugt wenigstens 50 mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 100 mol-%) des gesamten Anteils $[y^1_a,y^2_b,O_{x,}]_p$ ($[Bi_{a"}Z^2_{b"}O_{x"}]_{p"}$) der als Festbettkatalysatoren 1 erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen II (Multimetalloxidmassen III) in den erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidmassen II (Multimetalloxidmassen III) in Form dreidimensional ausgedehnter, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzter, Bereiche der chemischen Zusammensetzung y^1_a,y^2_b,O_x, ($Bi_{a"}Z^2_{b"}O_{x"}$) vorliegen, deren Größtdurchmesser im Bereich 1 nm bis 100 µm liegt.

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxidmassen II-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen I-Katalysatoren Gesagte.

Die Herstellung von Multimetalloxidmassen II-Aktivmassen ist z.B. in der EP-A 575897 sowie in der DE-A 19855913 beschrieben.

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung der ersten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Zweizonenrohrbündelreaktor. Eine bevorzugte Variante eines erfindungsgemäß einsetzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 2830765. Aber auch die in der DE-C 2513405, der US-A 3147084, der DE-A 2201528, der EP-A 383224 und der DE-A 2903218 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind für eine Durchführung der ersten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

D.h., in einfachster Weise befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator 1 in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzschmelzen, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Reaktionszone. D.h., in einfachster Weise umströmt ein Salzbad A denjenigen Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone A), in welchem sich die oxidative Umsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzes im Bereich von 40 bis 80 mol-% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative An-

schlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol-% vollzieht (bei Bedarf können sich an die erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen A,B weitere Reaktionszonen anschließen, die auf individuellen Temperaturen gehalten werden).

Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt die erste Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens keine weiteren Reaktionszonen. D.h., das Salzbad B umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre, in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert $\geq$ 92 mol-% oder $\geq$ 94 mol-% oder mehr vollzieht.

Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone B hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone A. Das Heißpunktmaximum der Reaktionszone B liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone A.

Die beiden Salzbäder A,B können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch in der Reaktionszone A eine Gleichströmung und in der Reaktionszone B eine Gegenströmung (oder umgekehrt) angewandt werden.

Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzschmelze noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

Zweckmäßigerweise wird das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 der Katalysatorbeschickung 1 auf die Reaktionstemperatur vorerwärmt zugeführt.

Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 22 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre

15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentrischen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. z.B. EP-B 468290).

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufen so gewählt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittstelle aus der Reaktionszone um 0 bis 15°C ansteigt. D.h., das vorgenannte ΔT kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A beträgt erfindungsgemäß normalerweise 300 bis 390°C bzw. bis 350°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 305 bis 420°C bzw. bis 380°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels.

Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone A bzw. B kann erfindungsgemäß somit bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Propenbelastung der Katalysatorschüttung 1 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B sein.

Mit Vorteil beträgt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B erfindungsgemäß 305 bis 365°C, bzw. 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C.

Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen A, B auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen den beiden Reaktionszonen A,B auch ein Wärmetauscher angebracht werden. Selbstredend können die beiden Reaktionszonen A, B auch als Wirbelbett gestaltet werden.

Ferner können beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatorschüttungen 1 verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 kontinuierlich, abrupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann wie in der WO 98/24746 oder wie in der JP-A 91/294239 beschrieben oder auch durch Verdünnung mit Inertmaterial bewirkt werden). Ebenso können für die beschriebene Zweizonenfahrweise auch die in der EP-A 293224 und in der EP-B 257565 empfohlenen inerten Verdünnungsgase (z.B. nur Propan oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzteres bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches zunehmenden volumenspezifischen Aktivität der Katalysatorschüttung.

Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Durchführung der Reaktionsstufe 1 des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 2201528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißeren Wärmeaustauschmittel der Reaktionszone B eine Teilmenge an die Reaktionszone A abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken. Ferner kann die Rohrbündelcharakteristik innerhalb einer individuellen Reaktionszone wie in der EP-A 382098 beschrieben gestaltet werden.

Erfindungsgemäß hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das die erste Reaktionsstufe verlassende Produktgasgemisch vor dem Eintritt in die zweite Reaktionsstufe abzukühlen, um so eine Nachvollverbrennung von Teilen des in der ersten Reaktionsstufe gebildeten Acroleins zu unterdrücken. Üblicherweise wird dazu zwischen die beiden Reaktionsstufen ein Nachkühler geschaltet. Dies kann im einfachsten Fall ein indirekter Rohrbündelwärmeüberträger sein. Das Produktgasgemisch wird dabei in der Regel durch die Rohre geführt und um die Rohre wird ein Wärmetauschermedium geführt, dessen Art der für die Rohrbündelreaktoren empfohlenen Wärmetauschermedien entsprechen kann. Mit Vorteil ist das Rohrinnere mit inerten Füllkörpern (z.B. Spiralen als Edelstahl, Ringe aus Stea-

tit, Kugeln aus Steatit etc.) gefüllt. Selbige verbessern den Wärmeaustausch und fangen gegebenenfalls aus der Festbettkatalysatorschüttung der ersten Reaktionsstufe sublimierendes Molybdäntrioxid vor einem Eintritt desselben in die zweite Reaktionsstufe ab. Es ist von Vorteil, wenn der Nachkühler aus mit Zinksilicatfarbe beschichtetem rostfreiem Stahl gefertigt ist.

Anwendungstechnisch zweckmäßig wird das Produktgasgemisch der ersten Reaktionsstufe in den vorstehend beschriebenen Nachkühler auf eine Temperatur von 210 bis 290°C, häufig 220 bis 260°C oder 225 bis 245°C abgekühlt. D.h., die Abkühlung des Produktgasgemisches der ersten Reaktionsstufe kann durchaus auf Temperaturen erfolgen, die unterhalb der Temperatur der Reaktionszone C liegen. Die beschriebene Nachkühlung ist jedoch keineswegs zwingend und kann insbesondere dann in aller Regel entfallen, wenn der Weg des Produktgasgemisches von der ersten Reaktionsstufe in die zweite Reaktionsstufe kurz gehalten wird. Üblicherweise wird das erfindungsgemäße Verfahren ferner so verwirklicht, daß man den Sauerstoffbedarf in der zweiten Reaktionsstufe nicht bereits durch einen entsprechend hohen Sauerstoffgehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 deckt, sondern den benötigten Sauerstoff im Bereich zwischen erster und zweiter Reaktionsstufe zugibt. Dies kann vor, während, nach und/oder zur Nachkühlung erfolgen. Als Quelle für den in der zweiten Reaktionsstufe erforderlichen molekularen Sauerstoff kommen sowohl reiner Sauerstoff als auch Gemische aus Sauerstoff und Inertgas, z.B. Luft oder an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z.B. $\geq$ 90 Vol-% O_2, $\leq$ 10 Vol-% N_2) in Betracht. Die Zugabe der Sauerstoffquelle erfolgt regelmäßig in auf den Reaktionsdruck komprimierter Form.

Der Acroleinanteil im so erzeugten Reaktionsgasausgangsgemisch 2 kann erfindungsgemäß z.B. bei Werten von 3 bis 15 Vol-%, häufig bei 4 bis 10 Vol-% bzw. 5 bis 8 Vol-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

Erfindungsgemäß muß das molare Verhältnis von O_2:Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 $\geq$ 0,5 betragen. Häufig beträgt dieses Verhältnis $\geq$ 1. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten $\leq$ 3 liegen. Häufig wird das molare Verhältnis von O_2:Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 erfindungsgemäß 1 bis 2 bzw. 1 bis 1,5 betragen. Häufig wird man das erfindungsgemäße Verfahren mit einem im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 vorliegenden Acrolein:Sauerstoff:Wasserdampf:Inertgas-Volumenverhältnis (Nl) von 1:(0,5 bzw. 1 bis 3):(0 bis 20):(3 bis 30), vorzugsweise von 1:(1 bis 3):(0,5 bis 10):(7 bis 10) ausführen.

Der Arbeitsdruck kann in der zweiten Reaktionsstufe sowohl unterhalb von Normaldruck (z.B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck in der zweiten Reaktionsstufe erfindungsgemäß bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1 bis 3 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck in der zweiten Reaktionsstufe 100 bar nicht überschreiten.

Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone C bis zu einem Acroleinumsatz von 65 bis 80 mol-%. Außerdem liegt die Temperatur der Reaktionszone C mit Vorteil bei 245 bis 260°C. Die Temperatur der Reaktionszone D liegt vorzugsweise wenigstens 20°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone C und beträgt vorteilhaft 265 bis 285°C.

Je höher die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung 2 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone C und der Temperatur der Reaktionszone D gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 40°C betragen. D.h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone C und der Temperatur der Reaktionszone D kann erfindungsgemäß bis zu 10°C, bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen.

Im übrigen kann der auf den einfachen Durchgang der zweiten Reaktionsstufe bezogene Acroleinumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren $\geq$ 92 mol-%, oder $\geq$ 94 mol-%, oder $\geq$ 96 mol-%, oder $\geq$ 98 mol-% und häufig sogar $\geq$ 99 mol-% betragen. Die Selektivität der Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Acrolein, wird dabei regelmäßig $\geq$ 92 mol-%, bzw. $\geq$ 94 mol-%, häufig $\geq$ 95 mol-% oder $\geq$ 96 mol-% bzw. $\geq$ 97 mol-% betragen.

In überraschender Weise gilt das Vorgenannte nicht nur bei Acroleinbelastungen der Katalysatorschüttung 2 von $\geq$ 140 Nl/l·h bzw. $\geq$ 150 Nl/l·h oder von $\geq$ 160 Nl/l·h bzw. $\geq$ 170 Nl/l·h oder $\geq$ 175 Nl/l·h bzw. $\geq$ 180 Nl/l·h, sondern auch bei Acroleinbelastungen der Katalysatorschüttung von $\geq$ 185 Nl/l·h oder von $\geq$ 190 Nl/l·h bzw. $\geq$ 200 Nl/l·h oder $\geq$ 210 Nl/l·h sowie bei Belastungswerten $\geq$ 220 Nl/l·h oder $\geq$ 230 Nl/l·h bzw. 240 Nl/l·h oder $\geq$ 250 Nl/l·h.

Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das in der zweiten Reaktionsstufe erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu $\geq$ 30 Vol-%, oder zu $\geq$ 40 Vol-%, oder zu $\geq$ 50 Vol-%, oder zu $\geq$ 60 Vol-%, oder zu $\geq$ 70 Vol-%, oder zu $\geq$ 80 Vol-%, oder zu $\geq$ 90 Vol-%, oder zu $\geq$ 95 Vol-% aus molekularem Stickstoff besteht.

In zweckmäßiger Weise wird das inerte Verdünnungsgas beim erfindungsgemäßen Verfahren in der zweiten Reaktionsstufe zu 5 bis 20 Gew.-% aus H_2O (wird in der ersten Reaktionsstufe gebildet) und zu 70 bis 90 Vol-% aus N_2 bestehen.

Außer den in dieser Schrift genannten Bestandteilen enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch 2 normalerweise im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

Bei Acroleinbelastungen des zweiten Festbettkatalysators oberhalb von 250 Nl/l·h wird für das Reaktionsgasausgangsgemisch 2 die Mitverwendung von inerten Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Butan, Pentan, CO_2, CO, Wasserdampf und/oder Edelgasen empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase aber auch bereits bei geringeren Acroleinbelastungen mitverwendet werden. Es überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einer über beide Reaktionszonen C, D betrachtet homogenen, d.h., chemisch einheitlichen, Katalysatorschüttung durchgeführt werden kann, ohne in nennenswerten Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu erleiden.

Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Acroleinbelastung des zweiten Festbettkatalysators den Wert von 600 Nl/l·h nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Acroleinbelastungen der Katalysatorschüttung 2 beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten $\leq$ 300 Nl/l·h, häufig bei Werten $\leq$ 250 Nl/l·h.

In der Regel wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Acroleinbelastung der zweiten Katalysatorschüttung etwa 10 Nl/l·h, häufig etwa 20 bzw. 25 Nl/l·h unterhalb der Propenbelastung der ersten Katalysatorschüttung liegen. Dies ist primär darauf zurückzuführen, daß in der ersten Reaktionsstufe sowohl Umsatz als auch Selektivität in der Regel nicht 100 % erreichen. Ferner wird der Sauerstoffbedarf der zweiten Reaktionsstufe üblicherweise durch Luft gedeckt.

Beachtenswerterweise liegt beim erfindungsgemäßen Verfahren die über beide Reaktionsstufen bilanzierte Selektivität der Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, selbst bei höchsten Propen- und Acroleinbelastungen in der Regel bei Werten $\geq$ 83 mol-%, häufig bei $\geq$ 85 mol-% oder $\geq$ 88 mol-%, oft bei $\geq$ 90 mol-% oder > 93 mol-%.

Als Festbettkatalysatoren 2 kommen für die gasphasenkatalytische Acroleinoxidation in der zweiten Reaktionsstufe alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo und V enthaltendes Multimetalloxid ist.

Solchermaßen geeignete Multimetalloxidkatalysatoren können beispielsweise der US-A 3 775 474, der US-A 3 954 855, der US-A 3 893 951 und der US-A 4 339 355 entnommen werden. Ferner eignen sich in besonderer Weise die Multimetalloxidmassen der EP-A 427 508, der DE-A 2 909 671, der DE-C 31 51 805, der DE-AS 2 626 887, der DE-A 43 02 991, der EP-A 700 893, der EP-A 714 700 und der DE-A 19 73 6105. Besonders bevorzugt sind in diesem Zusammenhang die beispielhaften Ausführungsformen der EP-A 714 700 sowie der DE-A 19 73 6105.

Eine Vielzahl der als Festbettkatalysatoren 2 geeigneten Multimetalloxidaktivmassen läßt sich unter der allgemeinen Formel IV

$$Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_n \qquad (IV),$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

X^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
X^3 = Sb und/oder Bi,
X^4 = eines oder mehrere Alkalimetalle,
X^5 = eines oder mehrere Erdalkalimetalle,
X^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,
a = 1 bis 6,
b = 0,2 bis 4,
c = 0,5 bis 18,
d = 0 bis 40,
e = 0 bis 2,
f = 0 bis 4,
g = 0 bis 40 und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird,

subsummieren.

Bevorzugte Ausführungsformen innerhalb der aktiven Multimetalloxide IV sind jene, die von nachfolgenden Bedeutungen der Variablen der allgemeinen Formel IV erfaßt werden:

X^1 = W, Nb, und/oder Cr,
X^2 = Cu, Ni, Co, und/oder Fe,

X^3 = Sb,
X^4 = Na und/oder K,
X^5 = Ca, Sr und/oder Ba,
X^6 = Si, Al, und/oder Ti,
a = 1,5 bis 5,
b = 0,5 bis 2,
c = 0,5 bis 3,
d = 0 bis 2,
e = 0 bis 0,2,
f = 0 bis 1 und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird.

Ganz besonders bevorzugte Multimetalloxide IV sind jedoch jene der allgemeinen Formel V

$$Mo_{12}V_{a'}Y^1_{b'}Y^2_{c'}Y^5_{f'}Y^6_{g'}O_{n'} \qquad (V)$$

mit

Y^1 = W und/oder Nb,
Y^2 = Cu und/oder Ni,
Y^5 = Ca und/oder Sr,
Y^6 = Si und/oder Al,
a' = 2 bis 4,
b' = 1 bis 1,5,
c' = 1 bis 3,
f' = 0 bis 0,5
g' = 0 bis 8 und
n' = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elementen in V bestimmt wird.

Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetalloxidaktivmassen (IV) sind in sich bekannter, z.B. in der DE-A 4335973 oder in der EP-A 714700 offenbarter, Weise erhältlich.

Prinzipiell können erfindungsgemäß als Festbettkatalysatoren 2 geeignete Multimetalloxidaktivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel IV, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 600°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z.B. Luft (Gemisch aus Inertgas und

Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z.B. Gemische aus Inertgas und reduzierenden Gasen wie H_2, NH_3, CO, Methan und/oder Acrolein oder die genannten reduzierend wirkenden Gase für sich) durchgeführt werden. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetalloxidaktivmassen IV kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetalloxidmassen IV kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form.

Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wäßrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtrocknung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die erfindungsgemäß als Festbettkatalysatoren 2 geeigneten Multimetalloxidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel IV, können für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z.B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z.B. Graphit oder Stearinsäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitanat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z.B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch

Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulverförmigen Aktivmasse oder ihrer pulverförmigen, noch nicht calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z.B. aus der DE-A 2909671, der EP-A 293859 oder aus der EP-A 714700 bekannt ist.

Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z.B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z.B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauhen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm x 3 mm x 4 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß als Festbettkatalysatoren 2 zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel VI,

$$[D]_p[E]_q \qquad (VI),$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

D = $Mo_{12}V_{a''}Z^1_{b''}Z^2_{c''}Z^3_{d''}Z^4_{e''}Z^5_{f''}Z^6_{g''}O_{x''}$,
E: = $Z^7_{12}Cu_{h''}H_{i''}O_{y''}$,
Z^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
Z^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
Z^3 = Sb und/oder Bi,
Z^4 = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H
Z^5 = Mg, Ca, Sr und/oder Ba,
Z^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,
Z^7 = Mo, W, V, Nb und/oder Ta,

a'' = 1 bis 8,
b'' = 0,2 bis 5,
c'' = 0 bis 23,
d'' = 0 bis 50,
e'' = 0 bis 2,
f'' = 0 bis 5,
g'' = 0 bis 50,
h'' = 4 bis 30,
i'' = 0 bis 20 und
x'',y'' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Element in VI bestimmt werden und
p,q = von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis p/q 160:1 bis 1:1 beträgt,

und die dadurch erhältlich sind, daß man eine Multimetalloxidmasse E

$$Z^7_{12}Cu_{h''}H_{i''}O_{y''} \qquad (E),$$

in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Lösung, eine wäßrige Suspension oder in ein feinteiliges Trockengemisch von Quellen der Elemente Mo, V, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, die die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie D

$$Mo_{12}V_{a''}Z^1_{b''}Z^2_{c''}Z^3_{d''}Z^4_{e''}Z^5_{f''}Z^6_{g''} \qquad (D),$$

enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis p:q einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wäßrige Mischung trocknet, und die so gegebene trockene Vorläufermasse

vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Katalysatorgeometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert.

Bevorzugt sind die Multimetalloxidmassen VI, bei denen die Einarbeitung der vorgebildeten festen Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Ausgangsmasse 2 bei einer Temperatur ≤ 70°C erfolgt. Eine detaillierte Beschreibung der Herstellung von Multimetalloxidmassen VI-Katalysatoren enthalten z.B. die EP-A 668104, die DE-A 19736105 und die DE-A 19528646.

Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetalloxidmassen VI-Katalysatoren das bei den Multimetalloxidmassen IV-Katalysatoren Gesagte.

In anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung der zweiten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem Zweizonenrohrbündelreaktor. Eine bevorzugte Variante eines für die zweite Reaktionsstufe erfindungsgemäß einsetzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 2830765. Aber auch die in der DE-C 2513405, der US-A 3147084, der DE-A 2201528, der EP-A 383224 und der DE-A 2903582 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind für eine Durchführung der zweiten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens geeignet.

D.h., in einfacher Weise befindet sich der erfindungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzschmelzen, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfindungsgemäß eine Rekationszone.

D.h., in einfacher Weise umströmt ein Salzbad C diejenigen Abschnitte der Rohre (die Reaktionszone C), in welchem sich die oxidative Umsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes im Bereich von 55 bis 85 mol.% vollzieht und ein Salzbad D umströmt den Abschnitt der Rohre (die Rekationszone D), in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol.% vollzieht (bei Bedarf können sich an die erfindungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen C,D weitere Reaktionszonen anschließen, die auf individuellen Temperaturen gehalten werden).

Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt die Reaktionsstufe 2 des erfindungsgemäßen Verfahrens keine weiteren Reaktionszonen. D.h., das Salzbad D umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre, in

welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Acroleins (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert von $\geq$ 92 mol.-%, oder $\geq$ 94 mol.-%, oder $\geq$ 96 mol.-%, oder $\geq$ 98 mol.-%, und häufig sogar $\geq$ 99 mol.-% oder mehr vollzieht.

Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone D hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone C. Die Temperatur des Heißpunktmaximums der Reaktionszone D liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone C.

Die beiden Salzbäder C, D können erfindungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktiongasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich kann erfindungsgemäß auch in der Reaktionszone C eine Gleichströmung und in der Reaktionszone D eine Gegenströmung (oder umgekehrt) angewandt werden.

Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzschmelze noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700714 oder in der EP-A 700893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 22 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentrischen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. EP-B 468290).

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/

oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaustauschmittelkreisläufe so gewählt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone um 0 bis 15°C ansteigt. D.h., das vorgenannte ΔT kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone C beträgt erfindungsgemäß normalerweise 230 bis 270°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 250°C bis 300°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 5°C, häufig wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone C eintretenden Wärmeaustauschmittels.

Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D wenigstens 20° oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone C eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone C bzw. D kann erfindungsgemäß somit bis zu 15°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 35°C oder bis zu 40°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperatur aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Acroleinbelastung der Katalysatorschüttung 2 beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone C und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone D sein. Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone C bei 245 bis 260°C und die Eintrittstemperatur in die Reaktionszone D bei 265 bis 285°C.

Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen C, D auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen den beiden Reaktionszonen C, D auch ein Wärmetauscher angebracht werden. Selbstredend können die beiden Reaktionszonen C, D auch als Wirbelbett gestaltet werden.

Ferner können beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatorschüttungen 2 verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches kontinuierlich, abrupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann z.B. durch

Verdünnung mit Inertmaterial oder Variation der Aktivität des Multimetalloxids bewirkt werden).

Ebenso können für die beschriebene Zweizonenfahrweise in der zweiten Reaktionsstufe auch die in der EP-A 293224 und in der EP-B 257565 empfohlenen inerten Verdünnungsgase (z.B. nur Propan, oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzteres bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches abnehmenden volumenspezifischen Aktivität der Katalysatorschüttung 2.

Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Durchführung in der zweiten Reaktionsstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 2201528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißeren Wärmeaustauschmittel der Reaktionszone D eine Teilmenge an die Reaktionszone C abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmen eines zu kalten Reaktionsgasausgangsgemisches 2 oder eines kalten Kreisgases zu bewirken. Ferner kann die Rohrbündelcharakteristik, innerhalb einer individuellen Reaktionszone wie in der EP-A 382 098 beschrieben gestaltet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine kontinuierliche Durchführung. Es überrascht, daß es bei einmaligem Durchgang eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute der Wertproduktbildung ermöglicht, ohne gleichzeitig die Selektivität der Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen. Vielmehr wird in der Regel tendenziell sogar eine erhöhte Selektivität der Wertproduktbildung beobachtet. Letzteres ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der im Bereich des erhöhten Propen- bzw. Acroleinumsatzes vorliegenden erhöhten Temperaturen eine geringere Readsorption von gebildetem Acrolein/Acrylsäure an den Festbettkatalysator bedingt.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Katalysatorlebensdauer beim erfindungsgemäßen Verfahren trotz der extremen Katalysatorbelastung mit Reaktanden im vollen Umfang zu befriedigen vermag.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird keine reine Acrylsäure sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten die Acrylsäure in an sich bekannter Weise (z.B. rektifikativ und/oder kristallisativ) abgetrennt werden kann. Nicht umgesetztes Acrolein, Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reaktion gebildetes inertes Verdünnungsgas können in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Bei der erfindungsgemäßen zweistufigen, von Propen ausgehenden Gasphasenoxidation erfolgt die

Rückführung zweckmäßigerweise in die erste Oxidationsstufe. Natürlich kann die erfindungsgemäße Verfahrensweise bei Bedarf auch im Fall konventioneller Propenlasten angewendet werden.

Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

$$\text{Umsatz an Edukt (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Edukt}}{\text{Molzahl eingesetztes Edukt}} \times 100$$

$$\text{Selektivität der Produktbildung} = \frac{\text{Molzahl Edukt umgesetzt zu Produkt}}{\text{Molzahl umgesetztes Edukt}} \times 100$$

$$\text{Verweilzeit (sec.)} = \frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktionsgasausgangsgemisch (Nl)}} \times 3600$$

Beispiele und Vergleichsbeispiele

a) Herstellung des Festbettkatalysators 1

1. Herstellung einer Ausgangsmasse 1

In 775 kg einer wäßrigen salpetersauren Wismutnitratlösung (11,2 Gew.-% Bi, freie Salpetersäure 3 bis 5 Gew.-%; Massendichte: 1,22 bis 1,27 g/ml) wurden bei 25°C portionsweise 209,3 kg Wolframsäure (72,94 Gew.-% W) eingerührt. Das resultierende wäßrige Gemisch wurde anschließend noch 2 h bei 25°C gerührt und anschließend sprühgetrocknet.

Die Sprühtrocknung erfolgte in einem Drehscheibensprühturm im Gegenstrom bei einer Gaseintrittstemperatur von 300 ± 10°C und einer Gasaustrittstemperatur von 100 ± 10°C. Das erhaltene Sprühpulver wurde anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 780 bis 810°C calciniert (im luftdurchströmten Drehrohrofen (1,54 m^3 Innenvolumen, 200 Nm^3 Luft/h)). Wesentlich bei der genauen Einstellung der Calcinationstemperatur ist, daß sie an der angestrebten Phasenzusammensetzung des Calcinationsprodukts orientiert zu erfolgen hat. Gewünscht sind die Phasen WO_3 (monoklin) und $Bi_2W_2O_9$, unerwünscht ist das Vorhandensein von γ-Bi_2WO_6 (Russellit). Sollte daher nach der Calcination die Verbindung γ-Bi_2WO_6 anhand eines Reflexes im Pulverröntgendiffraktogramm bei einem

Reflexwinkel von 2Θ = 28,4° (CuKα-Strahlung) noch nachweisbar sein, so ist die Präparation zu wiederholen und die Calcinationstemperatur innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs zu erhöhen, bis das Verschwinden des Reflexes erreicht wird. Das so erhaltene vorgebildete calcinierte Mischoxid wurde gemahlen, so daß der X_{50}-Wert (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition (1998) Electronic Release, Kapitel 3.1.4 oder DIN 66141) der resultierenden Körnung 5 µm betrug. Das Mahlgut wurde dann mit 1 Gew.-% (bezogen auf das Mahlgut) feinteiligem SiO_2 (Rüttelgewicht 150 g/l; X_{50}-Wert der SiO_2-Partikel betrug 10 µm, die BET-Oberfläche betrug 100 m^2/g).

2. Herstellung einer Ausgangsmasse 2

Eine Lösung A wurde hergestellt indem man bei 60°C unter Rühren in 600 l Wasser 213 kg Ammoniumheptamolybdat löste und die resultierende Lösung unter Aufrechterhaltung der 60°C und Rühren mit 0,97 kg einer 20°C aufweisenden wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (46,8 Gew.-% KOH) versetzte.

Eine Lösung B wurde hergestellt indem man bei 60°C in 262,9 kg einer wäßrigen Cobaltnitratlösung (12,4 Gew.-% Co) 116,25 kg einer wäßrigen Eisennitratlösung (14,2 Gew.-% Fe) eintrug. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung der 60°C die Lösung B über einen Zeitraum von 30 Minuten kontinuierlich in die vorgelegte Lösung A gepumpt. Anschließend wurde 15 Minuten bei 60°C gerührt. Dann wurden dem resultierenden wäßrigen Gemisch 19,16 kg eines Kieselgels (46,80 Gew.-% SiO_2, Dichte: 1,36 bis 1,42 g/ml, pH 8,5 bis 9,5, Alkaligehalt max. 0,5 Gew.-%) zugegeben und danach noch weitere 15 Minuten bei 60°C gerührt.

Anschließend wurde in einem Drehscheibensprühturm im Gegenstrom sprühgetrocknet (Gaseintrittstemperatur: 400± 10°C, Gasaustrittstemperatur: 140± 5°C). Das resultierende Sprühpulver wies einen Glühverlust von ca. 30 Gew.-% auf (3 h bei 600°C glühen).

3. Herstellung der Multimetalloxidaktivmasse

Die Ausgangsmasse 1 wurde mit der Ausgangsmasse 2 in der für eine Multimetalloxidaktivmasse der Stöchiometrie

$$[Bi_2W_2O_9 \cdot 2WO_3]_{0,5}[Mo_{12}Co_{5,5}Fe_{2,94}Si_{1,59}K_{0,08}O_x]_1$$

erforderlichen Menge homogen vermischt. Bezogen auf die vorgenannte Gesamtmasse wurden zusätzlich 1,5 Gew.-% feinteiliges Graphit (Siebanalyse: min. 50 Gew.-% < 24 µm, max. 10 Gew.-% > 24 µm und < 48 µm, max. 5 Gew.-% > 48 µm, BET-Oberfläche: 6 bis 13 m^2/g)

homogen eingemischt. Das resultierende Trockengemisch wurde zu Hohlzylindern mit 3 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke verpreßt und anschließend wie folgt thermisch behandelt.

Im Luft durchströmten Muffelofen (60 l Innenvolumen, 1 l/h Luft pro Gramm Aktivmassevorläufermasse) wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h zunächst von Raumtemperatur (25°C) auf 190°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 1 h aufrechterhalten und dann mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 210°C erhöht. Die 210°C wurden wiederum während 1 h aufrechterhalten, bevor sie mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 230°C erhöht wurden. Diese Temperatur wurde ebenfalls 1 h aufrechterhalten bevor sie, wiederum mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 265°C erhöht wurde. Die 265°C wurden anschließend ebenfalls während 1 h aufrechterhalten. Danach wurde zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und damit die Zersetzungsphase im wesentlichen abgeschlossen. Dann wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h auf 465°C erhitzt und diese Calcinationstemperatur während 4 h aufrechterhalten. Eine Schüttung aus den resultierenden Vollkatalysatorringen bildete den Festbettkatalysator 1.

b) Herstellung des Festbettkatalysators 2

1. Herstellung der katalytisch aktiven Oxidmasse $Mo_{12}V_3W_{1,2}Cu_{2,4}O_n$

190 g Kupfer(II)acetatmonohydrat wurden in 2700 g Wasser zu einer Lösung I gelöst. In 5500 g Wasser wurden bei 95°C nacheinander 860 g Ammoniumheptamolybdattetrahydrat, 143 g Ammoniummetavanadat und 126 g Ammoniumparawolframatheptahydrat zu einer Lösung II gelöst. Anschließend wurde die Lösung I auf einmal in die Lösung II eingerührt und anschließend soviel einer 25gew.-%igen wäßrigen NH_3-Lösung zugesetzt, bis wieder eine Lösung entstand. Diese wurde bei einer Austrittstemperatur von 110°C sprühgetrocknet. Das resultierende Sprühpulver wurde je kg Pulver mit 0,25 kg einer 30gew.-%igen wäßrigen Essigsäurelösung mit einem Kneter der Fa. Werner & Pfleiderer vom Typ ZS1-80 verknetet und anschließend bei einer Temperatur von 110°C während 10 h im Trockenschrank getrocknet.

700 g des so erhaltenen Katalysatorvorläufers wurden in einem Luft/Stickstoffgemisch [(200 l N_2/15 l Luft)/h] in einem Drehrohrofen (50 cm lang, 12 cm Innendurchmesser) calciniert. Im Rahmen der Calcinierung wurde die Knetmasse zunächst innerhalb von einer Stunde von Raumtemperatur (ca. 25°C) kontinuierlich auf 325°C erhitzt. Anschließend wurde während 4 h

auf dieser Temperatur gehalten. Dann wurde innerhalb von 15 min auf 400°C erwärmt, bei dieser Temperatur während 1 h gehalten und dann auf Raumtemperatur abgekühlt.

Das calcinierte katalytisch aktive Material wurde zu einem feinteiligen Pulver gemahlen, von dem 50 % der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 10 µm passierten und dessen Anteil an Partikel mit einer Längstausdehnung oberhalb von 50 µm weniger als 1 % betrug.

2. Schalenkatalysatorherstellung

28 kg ringförmiger Trägerkörper (7 mm Außendurchmesser, 3 mm Länge, 4 mm Innendurchmesser, Steatit, mit einer Oberflächenrauhigkeit Rz gemäß EP-B 714700 von 45 µm und mit einem auf das Volumen der Trägerkörper bezogenen Porengesamtvolumen $\leq$ 1 Vol.-%, Hersteller: Caramtec DE) wurden in einem Dragierkessel (Neigungswinkel 90°; Hicoater der Fa. Lödige, DE) von 200 l Innenvolumen gefüllt. Anschließend wurde der Dragierkessel mit 16 U/min in Rotation versetzt. Über eine Düse wurden innerhalb von 25 min 2000 g einer aus 75 Gew.-% H_2O und 25 Gew.-% Glycerin bestehenden wäßrigen Lösung auf die Trägerkörper aufgesprüht. Gleichzeitig wurden im selben Zeitraum 7 kg des katalytisch aktiven Oxidpulvers aus a) über eine Schüttelrinne außerhalb des Sprühkegels der Zerstäuberdüse kontinuierlich zudosiert. Während der Beschichtung wurde das zugeführte Pulver vollständig auf die Oberfläche der Trägerkörper aufgenommen, eine Agglomeration der feinteiligen oxidischen Aktivmasse wurde nicht beobachtet. Nach beendeter Zugabe von Pulver und wäßriger Lösung wurde bei einer Drehgeschwindigkeit von 2 Umdrehungen/min 20 min. 110°C heiße Luft in den Dragierkessel geblasen. Anschließend wurde noch 2 h bei 250°C in ruhender Schüttung (Hordenofen) unter Luft getrocknet. Es wurden ringförmige Schalenkatalysatoren erhalten, deren Anteil an oxidischer Aktivmasse, bezogen auf die Gesamtmasse, 20 Gew.-% betrug. Die Schalendicke lag, sowohl über die Oberfläche eines Trägerkörpers als auch über die Oberfläche verschiedener Trägerkörper betrachtet, bei 230 $\pm$ 25 µm. Eine Schüttung aus den resultierenden Schalenkatalysatorringen bildete den Festbettkatalysator 2.

c) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrylsäure

1. Die erste Reaktionsstufe

Ein erstes Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 439 cm, sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermorohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (44 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 30 cm mit eine rauhe Oberfläche aufweisenden Steatitkugeln (4 bis 5 mm Durchmesser; Inertmaterial zum Erwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches 1) und anschließend auf einer Länge von 300 cm mit den in a) hergestellten Vollkatalysatorringen beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit den vorgenannten Steatitkugeln als Nachschüttung abgeschlossen wurde. Die verbleibenden 35 cm Kontaktrohr wurden leer belassen.

Der Teil des ersten Reaktionsrohres, der mit Feststoff beschickt war, wurde mittels 12 zylinderförmig um das Rohr aufgegossenen Aluminium-Blöcken von je 30 cm Länge, die durch elektrische Heizbänder beheizt wurden, thermostatisiert (Vergleichsversuche mit einem entsprechenden mittels eines stickstoffgeperlten Salzbades beheizten Reaktionsrohr zeigten, daß die Aluminiumblock-Thermostatisierung eine Salzbad-Thermostatisierung zu simulieren vermag). Die ersten sechs Aluminiumblöcke in Strömungsrichtung definierten eine Reaktionszone A und die verbleibenden Aluminiumblöcke definierten eine Reaktionszone B. Die an Feststoff freien Enden des Reaktionsrohres wurden mit unter erhöhtem Druck befindlichem Wasserdampf auf 220°C gehalten.

2. Die zweite Reaktionsstufe

Ein zweites Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 439 cm sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermo-Rohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (44 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 30 cm mit eine rauhe Oberfläche aufweisenden Steatitkugeln (4 bis 5 mm Durchmesser; Inertmaterial zum Temperieren des Reaktionsgasausgangsgemisches 2) und anschließend auf einer Länge von 300 cm mit den in b) hergestellten Schalenkatalysatorringen beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit den vorgenannten Steatitkugeln als Nachschüttung abgeschlossen wurde. Die verbleibenden 35 cm Kontaktrohr wurden leer belassen.

Der Teil des zweiten Reaktionsrohres, der mit Feststoff beschickt war, wurde mittels 12 zylinderförmig um das Rohr aufgegossenen Aluminium-Blöcken von je 30 cm Länge thermostatisiert (Vergleichsversuche mit einem entsprechenden mittels eines stickstoffgeperlten Salzbades beheizten Reaktionsrohr zeigten, daß die Aluminiumblock-Thermostatisierung eine Salzbad-Thermostatisierung zu simulieren vermag). Die ersten sechs Aluminiumblöcke in Strömungsrichtung definierten eine Reaktionszone C und die verbleibenden sechs Aluminiumblöcke definierten eine Reaktionszone D. Die an Feststoff freien Enden des Reaktionsrohres wurden mit unter Druck befindlichem Wasserdampf auf 220°C gehalten.

3. Die Gasphasenoxidation

Das vorstehend beschriebene erste Reaktionsrohr wurde mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der nachfolgenden Zusammensetzung kontinuierlich beschickt, wobei die Belastung und die Thermostatisierung des ersten Reaktionsrohres variiert wurden:

6 bis 6,5 Vol-% Propen,
3 bis 3,5 Vol-% H_2O,
0,3 bis 0,5 Vol-% CO,
0,8 bis 1,2 Vol-% CO_2,
0,025 bis 0,04 Vol-% Acrolein,
10,4 bis 10,7 Vol-% O_2 und
als Restmenge ad 100 % molekularer Stickstoff.

Dem Produktgasgemisch der ersten Reaktionsstufe wurde am Ausgang des ersten Reaktionsrohres eine kleine Probe für eine gaschromatographische Analyse entnommen. Im übrigen wurde das Produktgasgemisch unter Zudüsen von eine Temperatur von 25°C aufweisender Luft unmittelbar in die nachfolgende Acroleinoxidationsstufe (zu Acrylsäure) geführt (Reaktionsstufe 2). Vom Produktgasgemisch der Acroleinoxidationsstufe wurde ebenfalls eine kleine Probe für eine gaschromatographische Analyse entnommen. Im übrigen wurde die Acrylsäure vom Produktgasgemisch der zweiten Reaktionsstufe in an sich bekannter Weise abgetrennt und ein Teil des verbleibenden Restgases zur Beschickung der Propenoxidationsstufe wiederverwendet (als sogenanntes Kreisgas), was den Acroleingehalt des vorgenannten Beschickungsgases und die geringe Varianz der Feedzusammensetzung erklärt.

Der Druck am Eingang des ersten Reaktionsrohres variierte in Abhängigkeit von der gewählten Propenbelastung im Bereich von 3,0 bis 0,9 bar. Am Ende der Reaktionszonen A, C befand sich ebenfalls eine Analysenstelle. Der Druck am Eingang des zweiten Reaktionsrohres variierte in Abhängigkeit von der Acroleinbelastung im Bereich von 2 bis 0,5 bar.

Die in Abhängigkeit von den gewählten Belastungen und der gewählten Aluminium-Thermostatisierung sowie der praktizierten Luftzugabe (nach der ersten Reaktionsstufe) erzielten Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle.

T_A, T_B, T_C, T_D stehen für die Temperatur der Aluminiumblöcke in den Reaktionszonen A, B, C und D.

U_{PA} ist der Propenumsatz am Ende der Reaktionszone A.

U_{PB} ist der Propenumsatz am Ende der Reaktionszone B.

S_{WP} ist die Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen nach der ersten Reaktionsstufe und bezogen auf umgesetztes Propen.

U_{AC} ist der Acroleinumsatz am Ende der Reaktionszone C.

U_{AD} ist der Acroleinumsatz am Ende der Reaktionszone D.

U_{PD} ist der Propenumsatz am Ende der Reaktionszone D.

S_{AS} ist die Selektivität der Acrylsäurebildung nach der zweiten Reaktionsstufe und bezogen auf umgesetztes Propen.

RZA_{AS} ist die Raum-Zeit-Ausbeute an Acrlysäure am Ausgang des zweiten Reaktionsrohres.

V ist das molare Verhältnis von molekularem Sauerstoff:Acrolein im Reaktionsgasausgangsgemisch 2

M ist die nach der ersten Reaktionsstufe zugedüste Menge an Luft.

Tabelle

Propenbelastung [Nl Propen/l·h]	T_A [°C]	T_B [°C]	U_{PA} (%)	U_{PB} (%)	S_{WP} (%)	M (Nl/h)	V
125	316	316	78,2	94,1	97,8	490	1,40
175	328	328	79,9	94,6	96,6	685	1,42
175	320	341	72,1	95,0	97,4	680	1,37
200	325	347	73,7	94,5	98,1	775	1,38

Tabelle Forts.

Acroleinbelastung [Nl Acrolein/l·h]	T_C [°C]	T_D [°C]	U_{AC} (%)	U_{AD} (%)	U_{PD} (%)	S_{AS} (%)	RZA_{AS} (g/l·h)
107	262	262	92,3	99,3	94,1	95,4	162,5
148	267	267	93,2	99,3	94,6	95,2	225,3
152	254	270	76,1	99,3	95,0	95,8	232,2
173	257	273	78,3	99,4	94,5	95,8	264,0

ERSATZBLATT (REGEL 26)

Patentansprüche

1. Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 1, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_6 \geq 1$ enthält, zunächst in einer ersten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über einen ersten Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen ≥ 90 mol-% betragen, die Temperatur des die erste Reaktionsstufe verlassenden Produktgasgemisches durch indirekte und/oder direkte Kühlung gegebenenfalls verringert und dem Produktgasgemisch gegebenenfalls molekularen Sauerstoff und/oder Inertgas zugibt, und danach das Produktgasgemisch als Acrolein, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20 % seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch 2, das den molekularen Sauerstoff und das Acrolein in einem molaren Verhältnis $O_2:C_3H_4O \geq 0,5$ enthält, in einer zweiten Reaktionsstufe bei erhöhter Temperatur so über einen zweiten Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und Vanadin enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Acroleinumsatz bei einmaligem Durchgang ≥ 90 mol-% und die Selektivität der über beide Reaktionsstufen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, ≥ 80 mol-% beträgt, dadurch gekennzeichnet, daß

 a) die Belastung des ersten Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltenen Propen ≥ 160 Nl Propen/l Katalysatorschüttung · h beträgt,

 b) der erste Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A,B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 390°C und die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 420°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,

c) das Reaktionsgasausgangsgemisch 1 die Reaktionszonen A,B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt,

d) die Reaktionszone A sich bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt,

e) die Belastung des zweiten Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch 2 enthaltenen Acrolein $\geq$ 140 Nl Acrolein/l Katalysatorschüttung · h beträgt,

f) der zweite Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen C, D angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone C 230 bis 270°C und die Temperatur der Reaktionszone D 250 bis 300°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Reaktionszone C liegt,

g) das Reaktionsgasausgangsgemisch 2 die Reaktionszonen C, D in der zeitlichen Abfolge "erst C", "dann D" durchströmt und

h) sich die Reaktionszone C bis zu einem Umsatz des Acroleins von 55 bis 85 mol-% erstreckt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 50 bis 70 mol-% erstreckt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 65 bis 75 mol-% erstreckt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone C bis zu einem Umsatz des Acroleins von 65 bis 80 mol-% erstreckt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone D wenigstens 20°C oberhalb der Reaktionszone C liegt

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 305 bis 340°C beträgt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 310 bis 330°C beträgt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone C 245 bis 260°C beträgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone D 265 bis 285°C beträgt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Propenumsatz in der ersten Reaktionsstufe bei einmaligem Durchgang $\geq$ 94 mol-% beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung in der ersten Reaktionsstufe bei einmaligem Durchgang zusammengenommen $\geq$ 94 mol-% beträgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Acroleinumsatz in der zweiten Reaktionsstufe bei einmaligem Durchgang $\geq$ 94 mol-% beträgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der über beide Reaktionsstufen bilanzierten Acrylsäurebildung, bezogen auf umgesetztes Propen, $\geq$ 85 mol-% beträgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung des ersten Festbettkatalysators $\geq$ 165 Nl/l · l beträgt.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung des ersten Festbettkatalysators $\geq$ 170 Nl/l · l beträgt.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltene Inertgas zu $\geq$ 40 Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltene Inertgas zu ≥ 60 Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltene Inertgas Wasserdampf umfaßt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine im Reaktionsgasausgangsgemisch 1 enthaltene Inertgas CO_2 und/oder CO umfaßt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 1 4 bis 15 Vol.-% beträgt.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des ersten Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel I

$$Mo_{12}Bi_aFe_bX^1_cX^2_dX^3_eX^4_fO_n \qquad (I)$$

ist, in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

X^1 = Nickel und/oder Kobalt,
X^2 = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,
X^3 = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,
X^4 = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
a = 0,5 bis 5,
b = 0,01 bis 5,
c = 0 bis 10,
d = 0 bis 2,
e = 0 bis 8,
f = 0 bis 10 und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des ersten Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel II

$[Y^1_a, Y^2_b, O_{x'}]_p [Y^3_c, Y^4_d, Y^5_e, Y^6_f, Y^7_g, Y^2_h, O^7_{y'}]_q$ (II),

ist, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

Y^1 = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,
Y^2 = Molybdän und/oder Wolfram,
Y^3 = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,
Y^4 = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,
Y^5 = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,
Y^6 = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,
Y^7 = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,

a' = 0,01 bis 8,
b' = 0,1 bis 30,
c' = 0 bis 4,
d' = 0 bis 20,
e' = 0 bis 20,
f' = 0 bis 6,
g' = 0 bis 15,
h' = 8 bis 16,
x', y' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und
p, q = Zahlen, deren Verhältnis p/q 0,1 bis 10 beträgt,

enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung $Y^1_a, Y^2_b, O_{x'}$, deren Größtdurchmesser 1 nm bis 100 µm betragen.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der erste Festbettkatalysator ring- und/oder kugelförmige Katalysatoren umfaßt.

25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringgeometrie die folgende ist:

Außendurchmesser: 2 bis 10 mm,
Länge: 2 bis 10 mm,
Wandstärke: 1 bis 3 mm.

26. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß der kugelförmige Katalysator ein Schalenkatalysator bestehend aus einem kugelförmigen Träger (1 bis 8 mm Durchmesser) und einer auf diesem aufgebrachten Aktivmassenschale (10 bis 1000 µm Dicke) ist.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß die erste und die zweite Reaktionsstufe jeweils in einem Zweizonenrohbündelreaktor durchgeführt werden.

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des zweiten Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel IV

$$Mo_{12}V_aX^1_bX^2_cX^3_dX^4_eX^5_fX^6_gO_n \qquad (IV)$$

mit

X^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
X^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
X^3 = Sb und/oder Bi,
X^4 = eines oder mehrere Alkalimetalle,
X^5 = eines oder mehrere Erdalkalimetalle,
X^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,
a = 1 bis 6,
b = 0,2 bis 4,
c = 0,5 bis 18,
d = 0 bis 40,
e = 0 bis 2,
f = 0 bis 4,
g = 0 bis 40 und
n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in IV bestimmt wird, ist.

29. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des zweiten Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetalloxid der allgemeinen Formel VI

$$[D]_p[E]_q \qquad (VI),$$

in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

D = $Mo_{12}V_{a''}Z^1_{b''}Z^2_{c''}Z^3_{d''}Z^4_{e''}Z^5_{f''}Z^6_{g''}O_{x''}$,
E: = $Z^7_{12}Cu_hH_{i''}O_{y''}$,

Z^1 = W, Nb, Ta, Cr und/oder Ce,
Z^2 = Cu, Ni, Co, Fe, Mn und/oder Zn,
Z^3 = Sb und/oder Bi,
Z^4 = Li, Na, K, Rb, Cs und/oder H
Z^5 = Mg, Co, Sr und/oder Ba,
Z^6 = Si, Al, Ti und/oder Zr,
Z^7 = Mo, W, V, Nb und/oder Ta,

a" = 1 bis 8,
b" = 0,2 bis 5,
c" = 0 bis 23,
d" = 0 bis 50,
e" = 0 bis 2,
f" = 0 bis 5,
g" = 0 bis 50,
h" = 4 bis 30,
i" = 0 bis 20 und
x",y" = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Element in VI bestimmt werden und
p,q = von Null verschiedene Zahlen, deren Verhältnis p/q 160:1 bis 1:1 beträgt,

und die dadurch erhältlich sind, daß man eine Multimetalloxidmasse (E)

$$Z^7_{12}Cu_{h"}H_{i"}O_{y"} \qquad (E),$$

in feinteiliger Form getrennt vorbildet (Ausgangsmasse 1) und anschließend die vorgebildete feste Ausgangsmasse 1 in eine wäßrige Lösung, eine wäßrige Suspension oder in ein feinteiliges Trockengemisch von Quellen der Elemente Mo, V, Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, die die vorgenannten Elemente in der Stöchiometrie D

$$Mo_{12}V_{a"}Z^1_{b"}Z^2_{c"}Z^3_{d"}Z^4_{e"}Z^5_{f"}Z^6_{g"} \qquad (D),$$

enthält (Ausgangsmasse 2), im gewünschten Mengenverhältnis p:q einarbeitet, die dabei gegebenenfalls resultierende wäßrige Mischung trocknet, und die so erhaltene trockene Vorläufermasse vor oder nach ihrer Trocknung zur gewünschten Katalysatorgeometrie bei Temperaturen von 250 bis 600°C calciniert.

30. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Festbettkatalysator ringförmige Katalysatoren umfaßt.

31. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Festbettkatalysator kugelförmige Katalysatoren umfaßt.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int[redacted]l Application No
PCT/EP 00/01631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/25 C07C57/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20 January 1988 (1988-01-20) cited in the application claims; examples	1
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30 November 1988 (1988-11-30) cited in the application claims; examples	1
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14 October 1976 (1976-10-14) cited in the application claims; example	1
A	EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU) 10 March 1999 (1999-03-10) claims; examples	1

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 June 2000	30/06/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Wright, M

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 450 596 A (NIPPON SHOKUBAI) 9 October 1991 (1991-10-09) cited in the application claims; examples	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter[redacted] Application No
PCT/EP 00/01631

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication dat
EP 253409 A	20-01-1988	AT 69798 T	15-12-1991
		BG 49273 A	16-09-1991
		CA 1299193 A	21-04-1992
		CS 8705443 A	13-12-1989
		DE 3774782 A	09-01-1992
		ES 2026495 T	16-08-1999
		GR 3003795 T	16-03-1993
		GR 3030991 T	31-12-1999
		JP 2519942 B	31-07-1996
		JP 63093747 A	25-04-1988
		MX 169144 B	23-06-1993
		US 5198578 A	30-03-1993
EP 293224 A	30-11-1988	AU 606160 B	31-01-1991
		AU 1678388 A	01-12-1988
		CN 1030228 A,B	11-01-1989
		DE 3874209 A	08-10-1992
		DE 3874209 T	15-04-1993
		JP 1063543 A	09-03-1989
		JP 1957265 C	10-08-1995
		JP 6086399 B	02-11-1994
		KR 9210470 B	28-11-1992
		US 5218146 A	08-06-1993
DE 2513405 A	14-10-1976	NONE	
EP 900774 A	10-03-1999	JP 10168003 A	23-06-1998
		BR 9707327 A	13-04-1999
		US 6028220 A	22-02-2000
		CN 1210511 A	10-03-1999
		WO 9824746 A	11-06-1998
		PL 328151 A	18-01-1999
EP 450596 A	09-10-1991	AU 640761 B	02-09-1993
		AU 7394091 A	10-10-1991
		BR 9101325 A	26-11-1991
		CA 2039563 A,C	03-10-1991
		CN 1055914 A,B	06-11-1991
		CZ 279457 B	17-05-1995
		DE 69103062 D	01-09-1994
		DE 69103062 T	05-01-1995
		JP 2091856 C	18-09-1996
		JP 4217932 A	07-08-1992
		JP 7084400 B	13-09-1995
		KR 9504027 B	22-04-1995
		US 5198581 A	30-03-1993

THIS PAGE BLANK (USPTO)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 00/01631

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C51/25 C07C57/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 253 409 A (UNION CARBIDE) 20. Januar 1988 (1988-01-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1
A	EP 0 293 224 A (NIPPON SHOKUBAI) 30. November 1988 (1988-11-30) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1
A	DE 25 13 405 A (BASF) 14. Oktober 1976 (1976-10-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiel	1
A	EP 0 900 774 A (NIPPON KAYAKU) 10. März 1999 (1999-03-10) Ansprüche; Beispiele	1

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
21. Juni 2000	30/06/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Wright, M

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 450 596 A (NIPPON SHOKUBAI) 9. Oktober 1991 (1991-10-09) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Beispiele	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zu derselben Patentfamilie gehören

Internes Aktenzeichen
PCT/EP 00/01631

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 253409 A	20-01-1988	AT 69798 T	15-12-1991
		BG 49273 A	16-09-1991
		CA 1299193 A	21-04-1992
		CS 8705443 A	13-12-1989
		DE 3774782 A	09-01-1992
		ES 2026495 T	16-08-1999
		GR 3003795 T	16-03-1993
		GR 3030991 T	31-12-1999
		JP 2519942 B	31-07-1996
		JP 63093747 A	25-04-1988
		MX 169144 B	23-06-1993
		US 5198578 A	30-03-1993
EP 293224 A	30-11-1988	AU 606160 B	31-01-1991
		AU 1678388 A	01-12-1988
		CN 1030228 A,B	11-01-1989
		DE 3874209 A	08-10-1992
		DE 3874209 T	15-04-1993
		JP 1063543 A	09-03-1989
		JP 1957265 C	10-08-1995
		JP 6086399 B	02-11-1994
		KR 9210470 B	28-11-1992
		US 5218146 A	08-06-1993
DE 2513405 A	14-10-1976	KEINE	
EP 900774 A	10-03-1999	JP 10168003 A	23-06-1998
		BR 9707327 A	13-04-1999
		US 6028220 A	22-02-2000
		CN 1210511 A	10-03-1999
		WO 9824746 A	11-06-1998
		PL 328151 A	18-01-1999
EP 450596 A	09-10-1991	AU 640761 B	02-09-1993
		AU 7394091 A	10-10-1991
		BR 9101325 A	26-11-1991
		CA 2039563 A,C	03-10-1991
		CN 1055914 A,B	06-11-1991
		CZ 279457 B	17-05-1995
		DE 69103062 D	01-09-1994
		DE 69103062 T	05-01-1995
		JP 2091856 C	18-09-1996
		JP 4217932 A	07-08-1992
		JP 7084400 B	13-09-1995
		KR 9504027 B	22-04-1995
		US 5198581 A	30-03-1993

THIS PAGE BLANK (USPTO)